This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 18. Juli 2002 (18.07.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/055754 A2

(51) Internationale Patentklassifikation7: 10/14, 10/16, 10/02, 10/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/00030

(22) Internationales Anmeldedatum:

9. Januar 2002 (09.01.2002)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

C23C 10/06,

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 11. Januar 2001 (11.01.2001) 101 01 070.2

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MITU AERO ENGINES GMBH [DE/DE]; Dachauer Strasse 665, 80995 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DAUTL, Thomas [DE/DE]; Schäfflerstrasse 23, 85295 Weichs (DE). NIE-DERMEIER, Markus [DE/DE]; Klenzestrasse 73, 80469 München (DE). PILLHÖFER, Horst [DE/DE]; Am Stögenfeld 9a, 85244 Röhrmoos (DE).

(74) Anwälte: BRÜCKNER, Ingo usw.; DaimlerChrysler AG, Intellectual Property Management, IPM C 106, 70546 Stuttgart (DE).

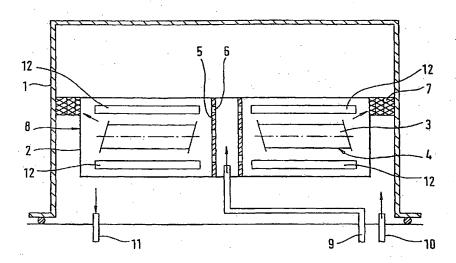
(81) Bestimmungsstaaten (national): CA, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR GAS PHASE DIFFUSION COATING OF METAL COMPONENTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM GASPHASENDIFFUSIONSBESCHICHTEN VON METALLI-SCHEN BAUTEILEN



(57) Abstract: The invention relates to a method and a device for gas phase diffusion coating of components (3), wherein a component surface (4) which is to be coated is brought into contact with a metal halogenide as a coating gas, forming a diffusion layer M having a determined thickness and a determined metal content in wt % in the component surface, starting from a nominal concentration of metal halogenide on the component surface leading to a defined coating duration at a defined coating temperature. For the metal halogenide, a first concentration which is higher than the nominal concentration and at least one second concentration which is lower than the nominal concentration are adjusted on the surface (4) over a first period of time and at least a second period of time. The first and the at least one second period of time are chosen in such a way that the sum thereof is shorter than the coating duration with the nominal concentration.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



Veröffentlicht:

 ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Gasdiffusionsbeschichten von metallischen Bauteilen (3), bei dem eine zu beschichtende Bauteiloberfläche (4) mit einem Metallhalogenid als Beschichtungsgas unter Bildung einer Diffusionsschicht mit iner bestimtten Schichtdicke und einem bestimmten Beschichtungmetallgehalt in Gew.-% in der Bauteiloberfläche in Kontakt gebracht wird, ausgehend von einer bei definierter Beschichtungstemperatur zu einer definierten Beschichtungsdauer führenden Nennkonzentration des Metallhalongenids an der Bauteiloberfläche, wobei für das Metallhalongenid über einen ersten Zeitraum eine über der Nennkonzentration und über wenigstens einen zweiten Zeitrum wenigstens eine bei oder unter der Nennkonzentration an der Bauteiloberfläche (4) eingestellt wird, wobei der erste und der wenigstens eine zweite Zeitraum so gewählt werden, dass deren Summe kürzer als die Beschichtungsdauer mit Nennkonzentration ist.

Verfahren und Vorrichtung zum Gasphasendiffusionsbeschichten von metallischen Bauteilen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Gasphasendiffusionsbeschichten von metallischen Bauteilen, wie insbesondere Bauteile von Gasturbinen, bei dem eine zu beschichtende Bauteiloberfläche mit einem Metallhalogenid als Beschichtungsgas unter Bildung einer Diffusionsschicht mit einer bestimmten Schichtdicke und einem bestimmten Beschichtungsmetallgehalt in Gew.-% in der Bauteiloberfläche in Kontakt gebracht wird, ausgehend von einer bei definierter Beschichtungstemperatur zu einer definierten Beschichtungsdauer führenden Nennkonzentration des Metallhalogenids an der Bauteiloberfläche, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Derartige Diffusionsschichten dienen im allgemeinen als Heißgaskorrosions- und -oxidationsschutzschichten oder als Haftgrund für Wärmedämmschichten.

Es wird dabei von einer Nennkonzentration des Metallhalogenids an der Bauteiloberfläche bei einem bekannten Verfahren ausgegangen, die für die Bildung einer Diffusionsschicht mit einer Schichtdicke im Bereich von 50 bis 100 μm und einem Beschichtungsmetallgehalt von 25 bis 32 Gew.-% in der Bauteiloberfläche zu einer definierten, reproduzierbaren Beschichtungsdauer von 14 Stunden führt. Alternative
Diffusionsschichten mit anderen Schichtdickenbereichen und/oder Beschichtungsmetallgehalten können zu Beschichtungsdauern von z.B. 20 h führen. Bei einem
schwerer zu beschichtenden Werkstoff, wie z.B. einer einkristallin erstarrten NiBasislegierung, ist bei ansonsten gleichen Verhältnissen eine längere Beschichtungsdauer erforderlich.

Das der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Problem besteht darin, ein Verfahren der eingangs beschriebenen Gattung zu schaffen, mit dem Diffusionsschichten mit einer definierten Schichtdicke und einem definierten Beschichtungsmetallgehalt in Gew.-% in der Bauteiloberfläche möglichst wirtschaftlich, d.h. unter Einsparung von Beschichtungszeit, hergestellt werden können. Des weiteren soll eine Vorrich-

tung zum Gasphasendiffusionsbeschichten von metallischen Bauteilen gemäß vorgenanntem Verfahren bereitgestellt werden.

Die Lösung dieses Problems ist im Hinblick auf das Verfahren erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, dass für das Metallhalogenid über einen ersten (Beschichtungs-)Zeitraum eine über der Nennkonzentration liegende, erste Konzentration und über wenigstens einen zweiten (Beschichtungs-)Zeitraum wenigstens eine bei oder unter der Nennkonzentration liegende, zweite Konzentration an der Bauteiloberfläche eingestellt wird, wobei der erste und der wenigstens eine zweite Zeitraum so gewählt werden, dass deren Summe kürzer als die Beschichtungsdauer mit Nennkonzentration ist.

Bei diesem Verfahren erweist sich als vorteilhaft, dass durch die hohe, erste Konzentration des Metallhalogenids an der Bauteiloberfläche im ersten Zeitraum gleich zu Beginn des Verfahrens ein großer Konzentrationsunterschied zum Bauteil besteht, das im allgemienen zunächst nur wenig oder kein mit dem Beschichtungsmetall identisches Element, z.B. Al,Cr enthält. Dieses führt aufgrund der großen Triebkraft zu einem schnellen Einbringen einer großen Anzahl von Beschichtungsmetallatomen in die Oberfläche des Bauteils. Nach Ende des ersten Zeitraums weist die Bauteiloberfläche somit einen extrem hohen Gehalt an Beschichtungsmetallatomen auf, der jedoch nur über eine geringe Schichtdicke vorliegt. Der hohe Beschichtungsmetallgehalt an der Bauteiloberfläche führt im zweiten Zeitraum durch Diffusionsvorgänge zu einem höheren Beschichtungsmetallgehalt in der Bauteiltiefe und zu einem Abbau an der Bauteiloberfläche, was nach Ende des zweiten Zeitraums zu einer Diffusionsschicht mit dem gewünschten Beschichtungsmetallgehalt in Gew.-% in der Bauteiloberfläche und der gewünschten Schichtdicke führt.

Die hohe, erste Konzentration im ersten Zeitraum wird durch ein Überangebot an Metallhalogenid erzeugt und im zweiten Zeitraum durch Verdünnung (Zufuhr von Inertgas oder Wasserstoff) wieder aufgehoben.

Das Metallhalogenid kann durch Reaktion eines Halogens oder eines Halogenids mit einem in einer Spenderquelle vorliegendem Beschichtungsmetall erzeugt werden,

wobei das Halogen bzw. Halogenid pulver- oder granulatförmig in der Spenderquelle vorliegen oder alternativ durch eine Zuführeinrichtung dem Reaktionsraum, in dem die Bauteile angeordnet sind, zugeführt werden kann. Im letztgenannten Fall kann die zweite Konzentration durch eine Verringerung des Angebots an Halogen bzw. Halogenid eingestellt werden.

Das Metallhalogenid kann bevorzugt F oder Cl enthalten.

Als Beschichtungsmetall kann Al und/oder Cr sowie gegebenenfalls weitere Elemente wie Si, Hf, Y bereitgestellt werden, um die beschichteten Bauteiloberflächen gegen Oxidation bzw. Korrosion zu schützen.

Für eine gute Wirksamkeit wird eine Diffusionsschicht mit einer Schichtdicke von 50 bis 100 µm und einem Beschichtungsmetallgehalt von 25 bis 32 Gew.-% in der Bauteiloberfläche gebildet.

Bevorzugt kann der erste Zeitraum mit der über der Nennkonzentration liegenden, ersten Konzentration zwischen 5 (2) und 6 (10) Stunden und der wenigstens eine zweite Zeitraum mit der unter der Nennkonzentration liegendem, zweiten Konzentration zwischen 3 (1) und 4 (6) Stunden eingestellt werden.

Durch die große Triebkraft während des ersten Zeitraums und die damit verbundene hohe Einbringung von Beschichtungsmetallatomen in die Bauteiloberfläche kann eine zweite Konzentration in einem zweiten Zeitraum auf annähernd null eingestellt werden, so dass die Schichtdicke durch Diffusion der bereits in der Bauteiloberfläche vorliegenden Beschichtungsmetallatome zunimmt.

Die wenigstens eine zweite Konzentration kann z.B. durch Zuführen von einem Inertgas, wie Argon, oder Wasserstoff in den Reaktionsraum in dem die zu beschichtenden Bauteile angeordnet sind, oder durch Verringerung des Angebots von zugeleitetem Halogen oder Halogenid eingestellt werden.

Vor Bildung der Diffusionsschicht kann Pt auf der Bauteiloberfläche galvanisch abgeschieden und ggf. wärmebehandelt werden, da Diffusionsschichten, die neben dem Beschichtungsmetall noch Pt oder Pd enthalten, einen noch besseren Schutz gegen Hochtemperaturoxidation und Korrosion bieten. Bei Al als Beschichtungsmetall weist eine PtAl-Diffusionsschicht eine gute Wirksamkeit auf, wenn der Al-Gehalt in der Oberfläche im Bereich von 18 bis 25 Gew.-% liegt.

Vor Bildung der Diffusionsschicht können auch andere Elemente wie Pt, Si, Y, Hf oder Mischungen vom Typ MCrAlY (mit Ni, Co als M) als Schlicker oder plasmagespritzte Schicht auf der Bauteiloberfläche aufgebracht werden, um spezifische Eigenschaften der Diffusionsschicht, wie z.B. Oxidationsbeständigkeit oder Duktilität, weiter zu verbessern.

Der Druck des Beschichtungsgases kann im ersten und/oder zweiten Zeitraum zumindest zeitweise geändert werden, wobei dieses vorzugsweise intermittierend erfolgen kann. Durch Absaugen aus einem die zu beschichtenden Bauteile aufnehmenden Reaktionsbehälter bzw. aus einer Retorte, in der wenigstens ein Reaktionsbehälter angeordnet ist, kann zwischen Normaldruck und Unterdruck gewechselt werden. Der Unterdruck wird vorzugsweise auf einen Druck im Bereich von Normaldruck bis 100 mbar eingestellt. Das Verändern des Drucks bewirkt besonders bei zu beschichtenden Hohlräumen ein verbessertes Eindringen des Beschichtungsmetalls und führt zu kürzeren Beschichtungszeiten. Durch Absenken des Druckes lässt sich auch die geringere, zweite Konzentration im zweiten Zeitraum einstellen.

Die Lösung des die Vorrichtung betreffenden Problems wird in Anspruch 18 beschrieben.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf eine Zeichnung näher erläutert. Es zeigt:

- Fig. 1 ein Ausführungsbeispiel einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Gasdiffusionsbeschichten,
- Fig. 2 ein Diagramm, in dem der Al-Gehalt über der Schichtdicke am Ende des ersten Zeitraums dargestellt ist, und
- Fig. 3 ein Diagramm, in dem Al-Gehalt über der Schichtdicke am Ende des zweiten Zeitraums dargestellt ist.

Fig. 1 zeigt eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens mit einer beheizbaren Retorte 1, in der wenigstens ein Reaktionsbehälter 2 angeordnet ist. Je nach Größe können mehrere Reaktionsbehälter 2 über und/oder nebeneinander in der Retorte 1 angeordnet werden. In dem in der vorliegenden Ausgestaltung rotationssymmetrisch ausgebildeten Reaktionsbehälter 2 werden mehrere schematisch dargestellte Bauteile 3 einer Gasturbine, wie z.B. Turbinenschaufeln, mit ihren zu beschichtenden Oberflächen 4 angeordnet und geeignet gehalten. Die Bauteile 3 sind im wesentlichen radial ausgerichtet.

Der Reaktionsbehälter 2 weist eine zentral angeordnete Verteilereinrichtung 5 mit in der Zeichnung vergrößert dargestellten Öffnungen 6 auf, die über deren Höhe und um deren Umfang im wesentlichen gleichmäßig verteilt sind. Anstelle der Öffnungen 6 können auch sich radial nach außen in den Reaktionsbehälter 2 erstreckende Rohre vorgesehen werden, die jeweils eine Vielzahl von Öffnungen oder Düsen aufweisen. Der Reaktionsbehälter 2 weist ferner wenigstens eine semipermeable Dichtung 7 auf, durch die Gase aus dem Reaktionsbehälter 2 austreten können. Vorliegend ist der Reaktionsbehälter 2 mit einer am äußeren Umfang 8 umlaufenden semipermeablen Dichtung 7 versehen.

Durch eine in die zentrale Verteilereinrichtung 5 mündende Zuleitung 9 kann ein Halogen oder Halogenid zur Erzeugung des Beschichtungsgases durch Reaktion mit dem Beschichtungsmetall und/oder Inertgas und/oder Wasserstoff zugeführt werden, das durch die zentrale Verteilereinrichtung 5 gleichmäßig in den Reaktionsbehälter 2 von dessen Zentrum aus strömt und über die semipermable Dichtung 7 ent-

weicht. Die Retorte 1 weist eine Zuleitung 10 auf, durch die vor Beginn des Verfahrens Inertgas, wie z.B. Argon, zur Spülung zugeführt wird, um O₂ zur Vermeidung von Oxidationen im wesentlichen zu entfernen.

Bei der vorliegenden Ausgestaltung des Verfahrens sollen die Turbinenschaufeln 3 aus einer Nickel- oder Cobalt-Basislegierung aus mit einer Aluminiumdiffusionsschicht mit einem Al-Gehalt an der Oberfläche von 25 bis 32 Gew.-% und einer Schichtdicke von 60 bis 90 µm zum Schutz gegen Heißgasoxidation beschichtet werden. Dazu wird eine Vielzahl von Leitschaufeln, z.B. 100 Stück, in dem Reaktionsraum 2 angeordnet und auf geeignete Weise gehalten, so dass die zu beschichtende Oberfläche 4 für das Beschichtungsgas jeweils frei zugänglich ist.

In dem Reaktionsraum 2 sind mehrere Spenderquellen 12 für das hier gewählte Beschichtungsmetall Al in Form von Behältern vorgesehen, die das pulver- oder granulatförmige Beschichtungsmetall enthalten. Die Spenderquellen 12 sind möglichst nahe an den Turbinenschaufeln 3 angeordnet, um die gewünschte hohe, erste Konzentration im ersten Zeitraum zu erzielen. Das gewählte Beschichtungsmetall AlCr liegt als Granulat in ausreichender Menge vor, so dass mehrere Chargen von Turbinenschaufeln nacheinander beschichtet werden können. Zusätzlich befindet sich in der Spenderquelle 12 ein F enthaltendes Halogenid, das bei Beschichtungstemperatur mit dem Beschichtungsmetall unter Bildung eines Metallhalogenids (Beschichtungsgas) reagiert.

Vor Beginn des Verfahrens wird in die Retorte 1 über die Zuleitung 10 ein Inertgas, wie Argon, zur Spülung zugeführt, um die Retorte 1 zur Vermeidung von Oxidationen im wesentlichen frei von O_2 und H_2O zu machen. Während des anschließenden Aufheizvorgangs 1 auf die Beschichtungstemperatur im Bereich von 1000 bis 1100 °C, vorzugsweise 1080 °C, wird dem Reaktionsbehälter 2 zunächst kein Gas über die Zuleitung 9 zugeführt. Ab einer Temperatur von etwa 700 °C wird der Retorte 1 über die Zuleitung 10 und dem Reaktionsraum 2 über die Zuleitung 9 bzw. die Verteilereinrichtung 5 Wasserstoff (H_2) zugeführt. Ab einer Temperatur von 1000 °C wird die Wasserstoffzufuhr zum Reaktionsraum 2 beendet.

Nach Erreichen der Beschichtungstemperatur von 1080 °C wird diese Temperatur über einen ersten Zeitraum von etwa sechs Stunden gehalten. Bei diesen Bedingungen liegt eine Konzentration des Metallhalogenids vor, die zu einem Al-Gehalt von etwa 38 Gew.-% in der Bauteiloberfläche führt. Unmittelbar im Anschluß daran wird dem Reaktionsraum 2 mit Beginn des zweiten Zeitraums über die Zuleitung 9 und die Verteilereinrichtung 5 Wasserstoff zugeführt, wodurch die Konzentration an Metallhalogenid an den zu beschichtenden Oberflächen 4 der Turbinenschaufeln 3 deutlich herabgesetzt wird. Dieses erfolgt zum einen durch die Verdünnung im Reaktionsbehälter 2 und zum anderen dadurch, dass durch den Wasserstoffüberschuss das Beschichtungsgas bildenden Metallhalogenid zu Wasserstoffhalogeniden reagieren. Diese Bedingungen werden während des zweiten Zeitraums über vier Stunden gehalten. Nach Beendigung des zweiten Zeitraums werden die Retorte 1 und der Reaktionsraum 2 durch Zuleiten von 1 m³/h Inertgas (Argon) über die Zuleitung 10 bzw. 9 auf Raumtemperatur abgekühlt.

Somit sind durch die Erfindung insgesamt nur 10 Stunden zur Herstellung der Diffusionsschicht mit den gewünschten Schichtparametern erforderlich.

In einer alternativen Ausgestaltung des Verfahrens wird zu Beginn des zweiten Zeitraums zur Einstellung der unter der Nennkonzentration liegenden, zweiten Konzentration des Metallhalogenids an der Bauteiloberfläche 4 dem Reaktionsraum 2 über die Zuleitung 9 und die Verteilereinrichtung 5 ein Inertgas zugeführt.

Zur weiteren Verbesserung der Wirksamkeit der Diffusionsschicht gegen Heißgasoxidation und -korrosion kann eine Al-Diffusionsschicht Pt oder Pd enthalten, wobei bei einer solchen Ausgestaltung z.B. zunächst Pt mit einer Schichtdicke von z.B. 5 μm galvanisch auf der Bauteiloberfläche abgeschieden und ggf. wärmebehandelt wird. Im Anschluß daran wird das erfindungsgemäße Verfahren in der oben beschriebenen Weise durchgeführt. Aufgrund der großen Triebkraft des erfindungsgemäßen Verfahrens infolge der hohen Al-Konzentration im ersten Beschichtungszeitraum kann Al durch die Pt-Schicht in die Bauteiloberfläche diffundieren. Auf diese Weise läßt sich eine PtAl-Diffusionsschicht mit einer Schichtdicke von 70 μm herstellen, die in 5 μm Tiefe einen Al-Gehalt von etwa 24 Gew.-% und einen Pt-Gehalt von etwa 21 Gew.-%

und in 15 μ m Tiefe einen Al-Gehalt von etwa 23 Gew.-% und einen Pt-Gehalt von etwa 18 Gew.-% besitzt und somit ein vorteilhaftes Verhältnis zwischen Al und Pt aufweist.

In der Fig. 2 ist ein Diagramm dargestellt, in dem beispielhaft für AI der Beschichtungsmetallgehalt in Gew,-% über der Schichtdicke nach Ende des ersten Zeitraums, d.h. der Beschichtung mit der über der Nennkonzentration liegenden, ersten Konzentration, dargestellt ist. Die mit der hohen Konzentration verbundende große Triebkraft führt zu einem Al-Gehalt von 38% in der Oberfläche des Bauteils, der über dem gewünschten Al-Gehalt im Bereich von 25 bis 32 Gew.-% liegt. Die Schichtdicke S der Diffusionsschicht ist nach Ende des ersten Zeitraums nur gering und liegt weit unter der gewünschten Schichtdicke von 50 bis 100 µm.

In dem in Fig. 3 dargestellten Diagramm ist der Al-Gehalt über der Schichtdicke nach Ende des zweiten Zeitraums, d.h. zum Ende des Beschichtungsverfahrens, aufgetragen. Durch die Diffusion der Al-Atome in das Bauteil hinein stellt sich an der Bauteil-oberfläche der gewünschte Al-Gehalt von 28 Gew.-% ein. Die Verteilung von Al ist deutlich gleichmäßiger und führt zu einem Anwachsen der Schichtdicke bis in dengewünschten Bereich von 50 bis 100 µm.

Patentansprüche^{*}

- 1. Verfahren zum Gasphasendiffusionsbeschichten von metallischen Bauteilen, bei dem eine zu beschichtende Bauteiloberfläche mit einem Metallhalogenid als Beschichtungsgas unter Bildung einer Diffusionsschicht mit einer bestimmten Schichtdicke und einem bestimmten Beschichtungsmetallgehalt in Gew.-% in der Bauteiloberfläche in Kontakt gebracht wird, ausgehend von einer bei definierter Beschichtungstemperatur zu einer definierten Beschichtungsdauer führenden Nennkonzentration des Metallhalogenids an der Bauteiloberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass für das Metallhalogenid über einen ersten Zeitraum eine über der Nennkonzentration liegende, erste Konzentration und über wenigstens einen zweiten Zeitraum wenigstens eine bei oder unter der Nennkonzentration liegende, zweite Konzentration an der Bauteiloberfläche eingestellt wird, wobei der erste und der wenigstens eine zweite Zeitraum so gewählt werden, dass deren Summe kürzer als die Beschichtungsdauer mit Nennkonzentration ist.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallhalogenid durch Reaktion eines Halogens oder eines Halogenids mit einem in einer Spenderquelle vorliegendem Beschichtungsmetall erzeugt wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallhalogenid F oder Cl enthält.
- 4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Beschichtungsmetall Al und/oder Cr oder
 Legierungen von diesen bereitgestellt werden.

- 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmetall zusätzlich eines oder mehrere der Elemente Si, Pt, Pd, Hf, Y enthält.
- Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Diffusionsschicht mit einer Schichtdicke von 25 bis 100 μm gebildet wird.
- 7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Diffusionsschicht mit einem Beschichtungsmetallgehalt von 25 bis 32 Gew.-% in der Bauteiloberfläche gebildet wird.
- 8. Verfahren nach Anspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Zeitraum zwischen 5 und 6 Stunden und der wenigstens eine zweite Zeitraum zwischen 3 und 4 Stunden eingestellt wird.
- Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Zeitraum zwischen 2 und 10 Stunden und der wenigstens eine zweite Zeitraum zwischen 1 und 6 Stunden eingestellt wird.
- 10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass während des ersten und zweiten Zeitraums eine Beschichtungstemperatur im Bereich von 900 bis 1200 °C gehalten wird.
- 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass während des ersten und zweiten Zeitraums eine Beschichtungstemperatur im Bereich von 1000 bis 1100 °C gehalten wird.
- 12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine zweite Konzentration in einem zweiten Zeitraum auf annähernd null eingestellt wird.
- 13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine zweite Konzentration durch Zuführen

von einem Inertgas oder Wasserstoff oder durch Verringern des Angebots an zugeführtem Halogen oder Halogenid eingestellt wird.

- 14. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor Bildung der Diffusionsschicht Pt auf der Bauteiloberfläche galvanisch abgeschieden wird.
- 15. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor Bildung der Diffusionsschicht wenigstens ein Element wie Pt, Si,Y, Hf oder Mischungen oder Legierungen wie MCrAIY (mit Ni und/oder Co als M) als Schlicker oder plasmagespritzt auf der Bauteiloberfläche abgeschieden wird.
- 16. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten und/oder zweiten Zeitraum der Druck des Beschichtungsgases zumindest zeitweise verändert wird.
- 17. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Konzentration durch Druckabsenkung eingestellt wird.
- 18. Vorrichtung zum Gasdiffusionsbeschichten von metallischen Bauteilen, bei der eine zu beschichtende Bauteiloberfläche mit einem Metallhalogenid als Beschichtungsgas unter Bildung einer Duffusionsschicht mit einer bestimmten Schichtdicke und einem bestimmten Beschichtungsmetallgehalt in Gew.-% in der Bauteiloberfläche in Kontakt zu bringen ist, gekennzeichnet durch wenigstens einen die zu beschichtenden Bauteile (3) aufnehmenden, wenigstens eine Spenderquelle (12) aufweisenden Reaktionsraum (2), der eine Verteilereinrichtung (5) zur Zufuhr von Halogen oder Halogenid und wenigstens eine semipermeable Dichtung (7) zur Abfuhr von Gasen aufweist.
- Vorrichtung nach Anspruch 18, gekennzeichnet durch eine Retorte (1), in der wenigstens ein Reaktionsbehälter (2) angeordnet ist.

- 20. Vorrichtung nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Retorte (1) eine Zuleitung (10) für ein Inertgas und eine Ableitung (11) für Gase aufweist.
- 21. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Verteilereinrichtung (5) zentral und die semipermeable Dichtung (7) an einem äußeren Umfang (8) des Reaktionsbehälters (2) angeordnet sind.

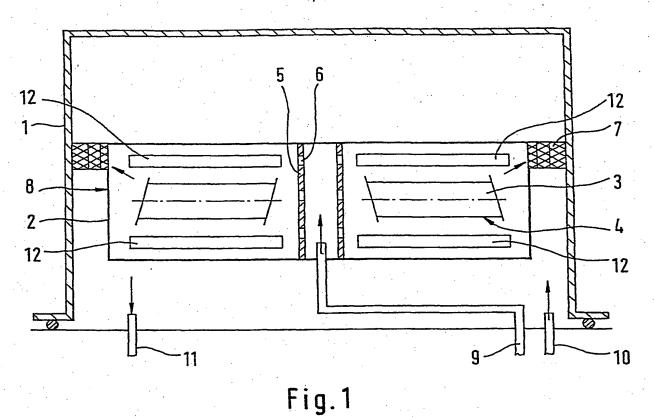


Fig. 2

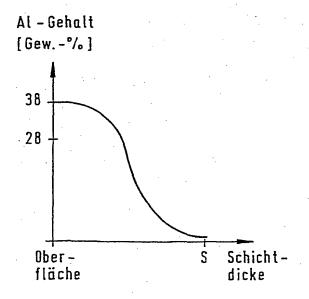
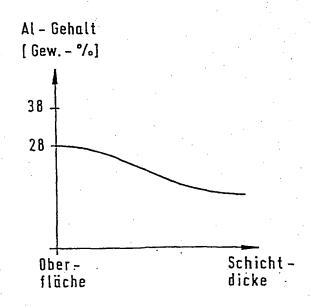


Fig. 3



y = 1					
				•	•
•					*3 , 1
		•			
					-
			•		
,		, ,			
	•			e e e e e e e e e e e e e e e e e e e	
	·				
		• •		•	
1 • .	•				
	,				
		•			•
			•		
•					
					4 · • •
				•	
		•	•		
,		`.	•		
		•			
					N.
•			• • •		· ·
•			•		
			•		
					• .
				•	
	•				•
	•				•
		•			
	4				
÷ .					
	 	- 			
•			•		
		•			
			•		
					a.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 18. Juli 2002 (18.07.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/055754 A3

C23C 10/06, (51) Internationale Patentklassifikation7: 10/14, 10/16, 10/02, 10/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/00030

(22) Internationales Anmeldedatum:

9. Januar 2002 (09.01.2002)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 101 01 070.2 11. Januar 2001 (11.01.2001)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MTU AERO ENGINES GMBH [DE/DE]; Dachauer Strasse 665, 80995 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DAUTL, Thomas

[DE/DE]; Schäfflerstrasse 23, 85295 Weichs (DE). NIE-DERMEIER, Markus [DE/DE]; Klenzestrasse 73, 80469 München (DE). PILLHÖFER, Horst [DE/DE]; Am Stögenfeld 9a, 85244 Röhrmoos (DE).

(74) Anwälte: BRÜCKNER, Ingo usw.; DaimlerChrysler AG, Intellectual Property Management, IPM C 106, 70546 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CA, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

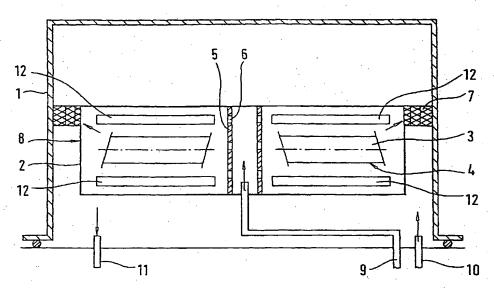
mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen 30. Oktober 2003 Recherchenberichts:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR GAS PHASE DIFFUSION COATING OF METAL COMPONENTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM GASPHASENDIFFUSIONSBESCHICHTEN VON METALLI-SCHEN BAUTEILEN



(57) Abstract: The invention relates to a method and a device for gas phase diffusion coating of components (3), wherein a component surface (4) which is to be coated is brought into contact with a metal halogenide as a coating gas, forming a diffusion layer having a determined thickness and a determined metal content in wt % in the component surface, starting from a nominal concentration of metal halogenide on the component surface leading to a defined coating duration at a defined coating temperature. For the metal halogenide, a first concentration which is higher than the nominal concentration and at least one second concentration which is lower than the nominal concentration are adjusted on the surface (4) over a first period of time and at least a second period of time. The first and the at least one second period of time are chosen in such a way that the sum thereof is shorter than the coating duration with the nominal concentration.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Gasdiffusionsbeschichten von metallischen Bauteilen (3), bei dem eine zu beschichtende Bauteiloberfläche (4) mit einem Metallhalogenid als Beschichtungsgas unter Bildung einer Diffusionsschicht mit ihrer bestimtten Schichtdicke und einem bestimmten Beschichtungmetallgehalt in Gew.-% in der Bauteiloberfläche in Kontakt gebrach wird, ausgehend von einer bei definierter Beschichtungstemperatur zu einer definierten Beschichtungsdauer führenden Nennkonzentration des Metallhalongenids an der Bauteiloberfläche, wobei für das Metallhalongenid über einen ersten Zeitraum eine über der Nennkonz liegende, erste Konzentration und über wenigstens einen zweiten Zeitrum wenigstens eine bei oder unter der Nennkonzentration an der Bauteiloberfläche (4) eingestellt wird, wobei der erste und der wenigstens eine zweite Zeitraumso gewählt werden, dass deren Summe kürzer als die Beschichtungsdauer mit Nennkonzentration ist.

pplication No Internation

PCT/DE 02/00030 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C23C10/06 C23C10/14 C23C10/02 C23C10/16 C23C10/12 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C23C Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Category ° Relevant to claim No. EP 1 013 794 A (GE AVIAT SERVICES OPERATION PT) 28 June 2000 (2000-06-28) 10-13 16,17 column 3, line 13 -column 6, line 55; claims 1-20; figure 2 US 6 156 123 A (THOMA MARTIN ET AL) 18-21 5 December 2000 (2000-12-05) column 2, line 59 -column 8, line 12; claims 1-15; figure 1 US 6 120 843 A (THOMA MARTIN ET AL) 1-17 Α 19 September 2000 (2000-09-19) column 4, line 39 -column 8, line 31; claims 1-36 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means in the art. document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *&* document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 24 June 2003 10/07/2003 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

Chebeleu, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

Internation pplication No PCT/DE 02/00030

	tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 480 867 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 15 April 1992 (1992-04-15) column 2, line 56 -column 8, line 57	1-17
A	DE 43 40 060 C (LINDE AG) 20 April 1995 (1995-04-20)	
		·
·		
		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

International application No.

Box I	Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)	
This inte	emational search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the follows	ngreasons:
1.	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:	
2.	Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirem an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:	ents to such
3.	Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of	Rule 6.4(a).
Box II	Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)	
This Inte	ernational Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:	
	see supplemental sheet	
1.	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search reposearchable claims.	rt covers all
2. X	As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not in of any additional fee.	vite payment
3.	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international s	search report
,	covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:	
	en e	
4.	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:	ırch report is
	resulting to the highlight mondeness in the statute, it is covered by statute 1405.	•
Remark	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.	
	No protest accompanied the payment of additional search fees.	

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (1)) (July 1992)

International application No. PCT/DE 02/00030

FURTHER INFORMATION:

The International Searching Authority has determined that this international application contains more than one invention or group of inventions, namely:

1. Claims 1-17

Method for the gas phase diffusion coating of metal components - two-phase method.

2. Claims 18-21

Device for the gas diffusion coating of metal components with a semi-permeable seal for discharging gases.

Form PCT/ISA/210

Information on patent family members

Internation pplication No PCT/DE 02/00030

	atent document d in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP	1013794	A	28-06-2000	US	6224941 B1	01-05-2001
			•	BR	9905958 A	21-11-2000
				EP	1013794 A2	28-06-2000
	•	. 1		JP	2000192230 A	11-07-2000
	*			SG	83169 A1	18-09-2001
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		·	TR	9903181 A2	21-07-2000
US	6156123	A	05-12-2000	DE	19730007 C1	25-03-1999
				FR	2765892 A1	15-01-1999
				GB	2328219 A ,B	17-02-1999
				ΙT	MI981568 A1	10-01-2000
	•	•		US	6120843 A	19-09-2000
US	6120843	A	19-09-2000	DE	19730007 C1	25-03-1999
		1		FR	2765892 A1	15-01-1999
,:				GB	2328219 A ,B	17-02-1999
				IT	MI981568 A1	10-01-2000
				US	6156123 A	05-12-2000
EP	0480867	A	15-04-1992	US	5071678 A	10-12-1991
		•		DE	69117129 D1	28-03-1996
				DE	69117129 T2	04-07-1996
			• .	- EP	0480867 A2	15-04-1992
			*	JP	3318337 B2	26-08-2002
	·			JP	4263073 A	18-09-1992
DE	4340060	C	20-04-1995	DE	4340060 C1	20-04-1995
				AT	401655 B	25-11-1996
				AT	214994 A	15-03-1996
				CZ	9402905 A3	16-08-1995
			•	FR	2712898 A1	02-06-1995
				IT	MI942371 A1	24-05-1995

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

Internation Aktenzeichen PCT/DE 02/00030

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C23C10/06 C23C10/14

C23C10/16

C23C10/02

C23C10/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GÉBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) $\ \ \, IPK \ \ \, 7 \quad \ \ \, C23C$

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

ategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
(.	EP 1 013 794 A (GE AVIAT SERVICES OPERATION PT) 28. Juni 2000 (2000-06-28)	1-4, 10-13, 16,17
	Spalte 3, Zeile 13 -Spalte 6, Zeile 55; Ansprüche 1-20; Abbildung 2	10,2,
	US 6 156 123 A (THOMA MARTIN ET AL) 5. Dezember 2000 (2000-12-05) Spalte 2, Zeile 59 -Spalte 8, Zeile 12; Ansprüche 1-15; Abbildung 1	18-21
	US 6 120 843 A (THOMA MARTIN ET AL) 19. September 2000 (2000-09-19) Spalte 4, Zeile 39 -Spalte 8, Zeile 31; Ansprüche 1-36	1-17
	-/	
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X Siehe Anhang Patentfamilie	
Veröffer aber ni aber ni älteres i Anmele Veröffen soll od ausgef Veröffer eine Be Veröffer dem be	ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, veröffentlichungen dieser Kategorie nurzung, eine Aussiellung oder andere Maßnahmen bezieht tillichung, die vor dem internationalen Anneldedatum, aber nach anspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	tht worden ist und mit der bur zum Verständnis des der bis oder der ihr zugrundellegender eutung; die beanspruchte Erfindu lichung nicht als neu oder auf rachtet werden eutung; die beanspruchte Erfindu gkeit berühend betrachtet int einer oder mehreren anderen in Verbindung gebracht wird und in nahellegend ist en Patentfamilie ist
	Absendedatum des internationalen F 1. Juni 2003 10/07/2003	ecnerchendenchis
me und P	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

Internation Aktenzeichen
PCT/DE 02/00030

Kalegorie*	ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Α .	EP 0 480 867 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 15. April 1992 (1992-04-15) Spalte 2, Zeile 56 -Spalte 8, Zeile 57	1–17
A	DE 43 40 060 C (LINDE AG) 20. April 1995 (1995-04-20)	
,		

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 02/00030

Feld I	Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)
Gemäß .	Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:
Gernan	Author 17(2)a) worde aus lorgenden Grunden für bestilltille Ansprüche kein nechercherbericht erstellt:
1.	Ansprüche Nr.
	weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2.	Ansprüche Nr.
	weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen
•	daß eine sinnvolle Internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3.	Ansprüche Nr.
3	well es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.
Feld II	Romerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung /Eertechnung von Dunkt (Leuf Blott 1)
	Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)
Die interr	nationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:
	siehe Zusatzblatt
1.	Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser
	internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. X	Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
	zacazalone neonencingeballi gerecitacing natte, hat die behorde hich zur zahlung einer solonen deballi adigelotaer.
ii	Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser nternationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
	Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recher- chenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen er- aßt:
Bemerku	ngen hinsichtlich eines Widerspruchs Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
	L
	Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 1 (1))(Juli 1998)

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-17

Verfahren zum Gasphasendiffusionsbeschichten von metallischen Bauteilen – zweiphasiges Verfahren

2. Ansprüche: 18-21

Vorrichtung zum Gasdiffusionsbeschichten von metallischen Bauteilen mit eine semipermeable Dichtung zur Abfuhr von Gasen THIS PAGE BLANK (USPTO)

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

International In

	Recherchenbericht hrtes Patentdokumer	ıt	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP	1013794	A	28-06-2000	US BR EP JP SG TR	6224941 B1 9905958 A 1013794 A2 2000192230 A 83169 A1 9903181 A2	01-05-2001 21-11-2000 28-06-2000 11-07-2000 18-09-2001 21-07-2000
US	6156123	Α	05-12-2000	DE FR GB IT US	19730007 C1 2765892 A1 2328219 A ,B MI981568 A1 6120843 A	25-03-1999 15-01-1999 17-02-1999 10-01-2000 19-09-2000
US	6120843	A	19-09-2000	DE FR GB IT US	19730007 C1 2765892 A1 2328219 A ,B MI981568 A1 6156123 A	25-03-1999 15-01-1999 17-02-1999 10-01-2000 05-12-2000
EP	0480867	Α	15-04-1992	US DE DE EP JP JP	5071678 A 69117129 D1 69117129 T2 0480867 A2 3318337 B2 4263073 A	10-12-1991 28-03-1996 04-07-1996 15-04-1992 26-08-2002 18-09-1992
DE	4340060	С	20-04-1995	DE AT AT CZ FR IT	4340060 C1 401655 B 214994 A 9402905 A3 2712898 A1 MI942371 A1	20-04-1995 25-11-1996 15-03-1996 16-08-1995 02-06-1995 24-05-1995

THIS PAGE BLANK (USPTO)